



# 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 硫化物電池及びコンバージョン電池 の研究開発

2019年7月18日

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
栄部 比夏里

連絡先  
国立研究開発法人  
産業技術総合研究所  
TEL:072-751-8460

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2016年4月

終了(予定): 2021年3月

## 2. 最終目標

硫化物電池、コンバージョン電池共通

致命的な欠陥がない電池として500 Wh/kgにエネルギー密度が近づくことを検証する。

## 3. 成果・進捗概要

### 硫化物電池

$\alpha$ -VS<sub>4</sub>、 $\alpha$ -TiS<sub>4</sub>、Li<sub>5</sub>FeS<sub>8</sub>など開発した材料の特性改善と多角的な特性評価。

選定した材料の合成スケールアップの手法確認。

$\alpha$ -VS<sub>4</sub>を用い8 Ah級電池において300 Wh/kg以上のエネルギー密度を実証。

### コンバージョン電池

FeF<sub>3</sub>の複合化手法の開拓や電解液組成の調整による寿命改善。

6 Ah級電池において300 Wh/kg以上のエネルギー密度を実証。

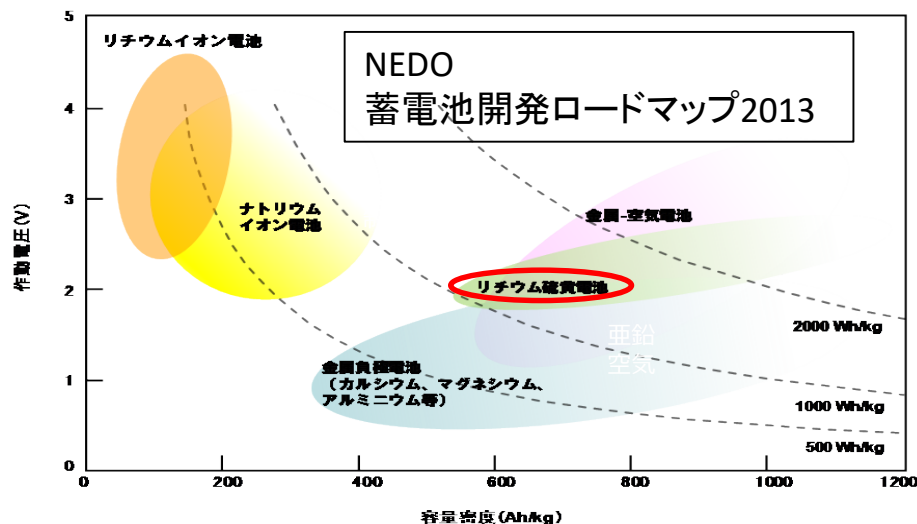
充放電時過電圧やガス発生などのメカニズム調査。

### 2電池系に共通する技術

低結晶性材料の構造解析、負極で起こる劣化につながる事象の把握と改善

# 硫化物電池

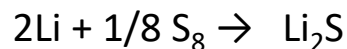
## ■研究開発の背景・コンセプト・目標



### プロジェクトの目標

中間目標@FY2018 300 Wh/kg実証、数Ah電池試作  
最終目標@FY2020 500 Wh/kg検証、  
致命的な欠陥がない電池として

目標達成のため、有力な候補→Li-硫黄電池



動作電圧: ~2V

理論エネルギー密度: ~2600 Wh/kg

硫黄への導電性付与と有機電解液への  
溶出防止が重要な課題

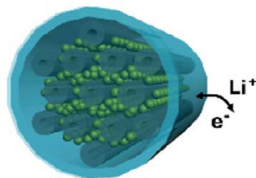
## ■従来の硫黄電極

Mesoporous carbon/S



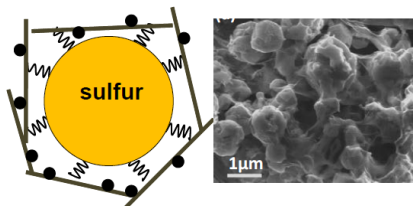
Nano Letters 10, 1486 (2010)

PEDOT/PSS-coated  
mesoporous carbon/S



ACS Nano 5, 9187 (2011)

Graphene-coated S particles



Nano Letters 11, 2644 (2011)

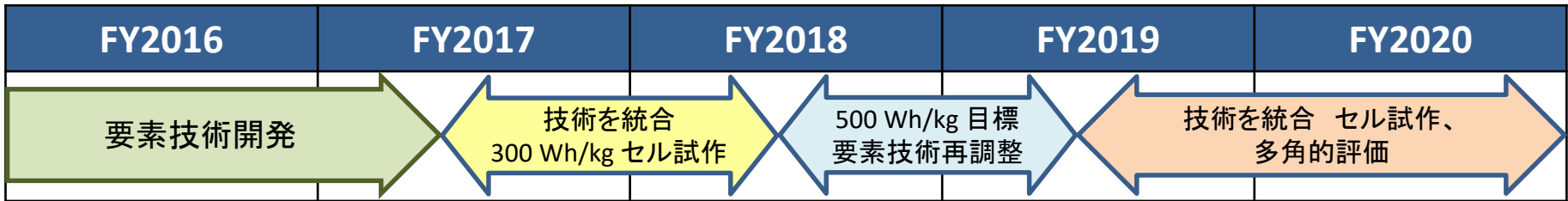
いずれも多孔質炭素  
に単体硫黄を充填  
・体積的に不利  
・溶出完全抑制不可  
・ $\text{Li}_x\text{S}$ 飽和させるため  
電解液重量過多

従来のS-C複合体と異なる材料設計指針  
・・・金属と硫化物の複合化、硫黄の高含有

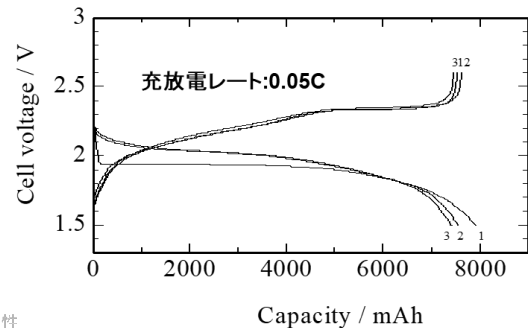
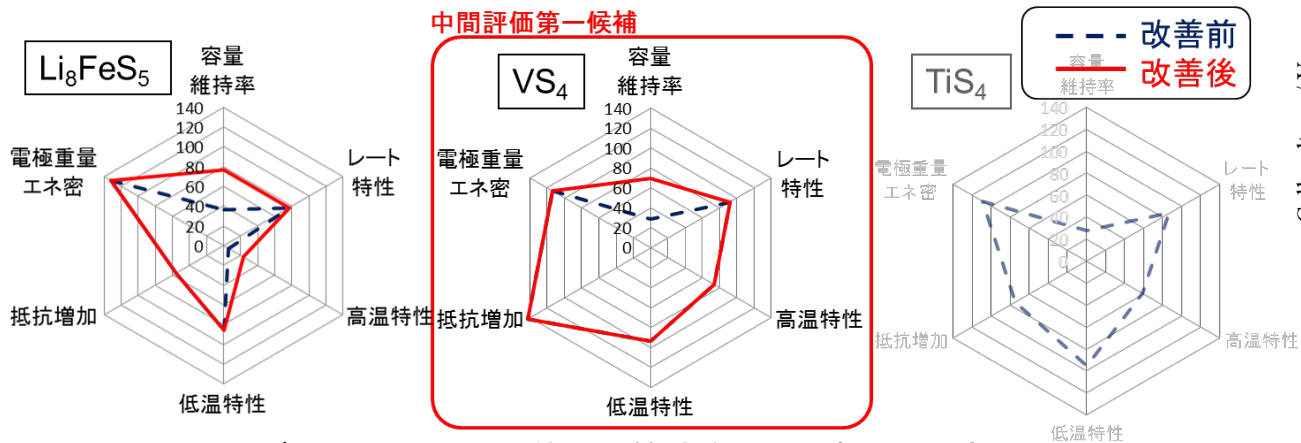
- ・金属多硫化物 ( $\text{VS}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{FeS}_5$ ,  $\text{TiS}_4$  等) を主相
  - ・遷移金属導入により導電性向上、密度向上
  - ・M-S化学結合の形成により溶出抑制
  - ・表面の被覆 (高分子→三重大、耐湿性硫化物→大阪府大、その他材料→産総研担当) による特性改善
- 電極として容量向上、寿命向上、電極密度向上、溶解度制御

# 硫化物電池

## ■開発スケジュール



## ■中間目標の達成状況



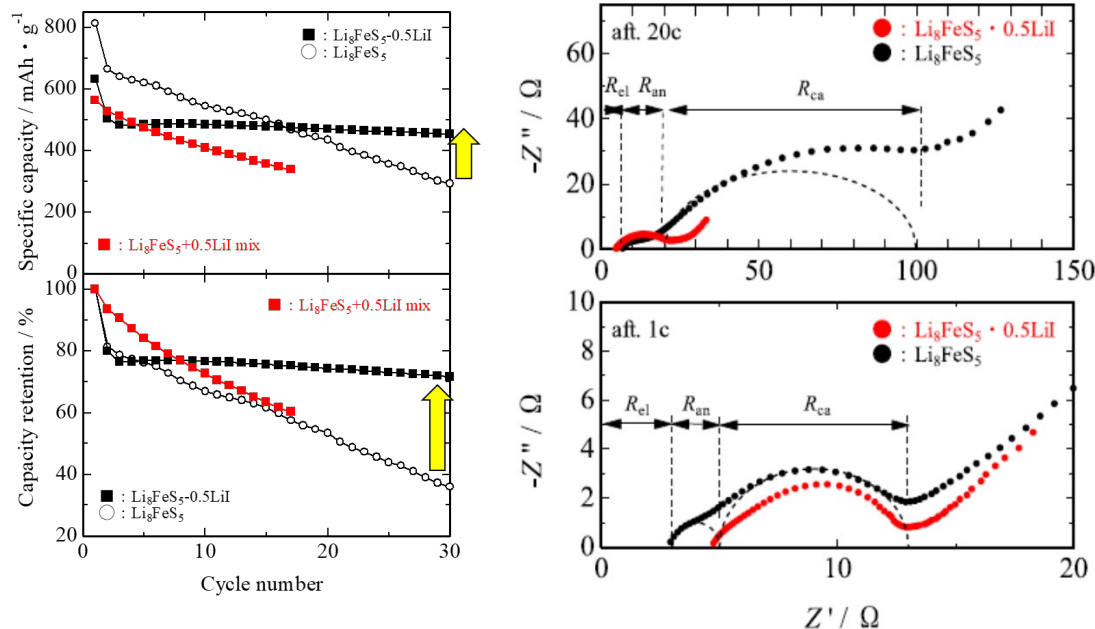
レーダーチャートの面積と対策方針の明確さで選定、  
第1候補: VS<sub>4</sub>、第2候補: Li<sub>8</sub>FeS<sub>5</sub>

- ☞ VS<sub>4</sub>とLi、適合する電解液を用い、8 Ah級の電池を試作、中間目標の300 Wh/kgを達成。  
材料合成スケールアップも検討。  
最終目標達成に向け、高利用率で活物質が安定化する技術の検討を継続。



# 硫化物電池

## ■ 典型元素添加による正極寿命特性の改善

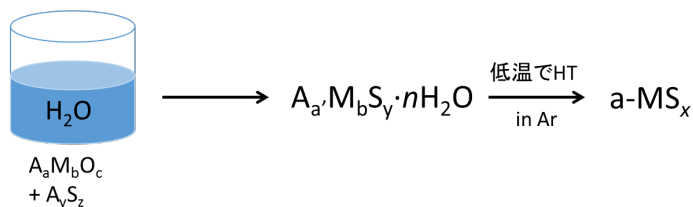


- 1.0 M LiPF<sub>6</sub> /EC+DMC (1:1 by vol.) 中で容量劣化の大きいLi<sub>8</sub>FeS<sub>5</sub>の充放電サイクル特性改善のため、典型元素を添加。
- サイクルに経過に伴う高抵抗化を抑制し、サイクル特性を大きく改善。
- 初期容量を維持する工夫を検討中。
- V系材料においても典型元素添加によるサイクル特性改善検討中。

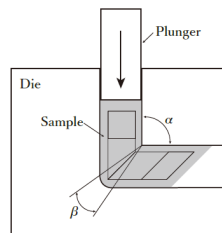
特願2018-92609 (特願2017-248253の国内優先権主張出願)、T. Takeuchi, *et.al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5231 (2019).

## ■ 材料合成スケールアップの検討

### 液相からの合成



### スケールアップが容易なメカノケミカル法



### ECAP法等

- 液相からの合成で得られる金属多硫化物を複数確保。特性もメカノケミカル合成品と遜色なし。

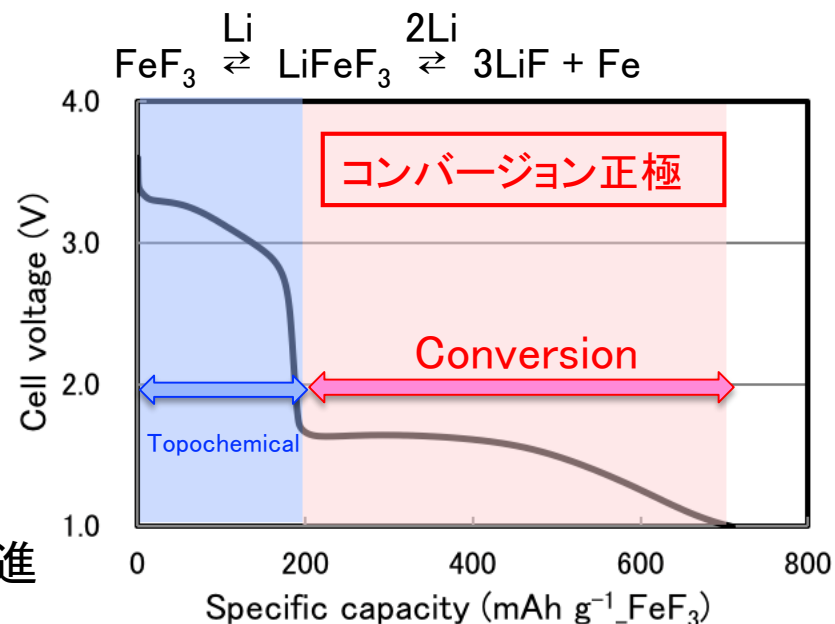
# コンバージョン電池

## ■研究開発の背景・コンセプト・目標

### コンバージョン正極の特徴

- ✓トポケミカル反応を超える充放電容量を利用。
- ✓従来電池の2倍以上のエネルギー密度が期待できる。
- ✓ナノレベルの界面制御により充放電反応を促進。

→RISINGにて見出した $\text{FeF}_3$ をベースに開発を推進



### 目 標

正極材料のみで1500 Wh/kg程度で安定に作動することの検証(負極電位をLi基準)  
実用可能なコンバージョン正極を見出し小型実電池で300 Wh/kgの実証、500 Wh/kgの検証

### コンバージョン正極電池の課題

高容量、しかしサイクル劣化大 出力向上の必要性  
高エネルギー密度化に向けた材料探索と反応を促進する中間相の活用  
反応機構の解明 → 粒径形態制御・電解液組成最適化によるサイクル特性改善  
電極構造最適化と実電池サイズ的全電池の試作



# コンバージョン電池

## ■開発スケジュール

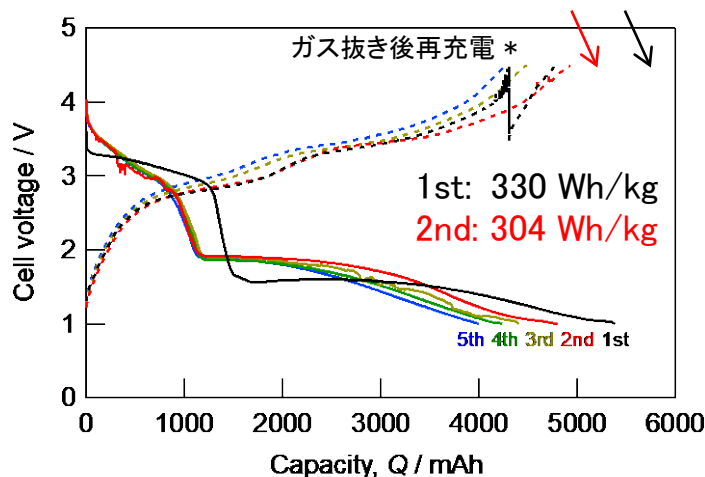


## ■中間目標の達成状況

### 積層ラミネートセルの試作



実セル外観



- ✓ 新規天然物バインダーの開発(関西大学)
- ✓ 固形分濃度と塗布ギャップの調整による正極合材の面積密度の増加
- ✓ 負極とも適合する電解液や部材の選択でサイクル特性改善



- 両面正極15層、片面負極2層、両面負極14層の6 Ah級セルを試作し、330 Wh/kg(2サイクル目 304 Wh/kg)のエネルギー密度を実測

高エネルギー密度を得られる可能性は見出したが、電池としての実用性を向上させるためには、副反応と放充電時の過電圧を低減する必要がある。

→中間評価以降はサイクル初期段階の現象把握に注力

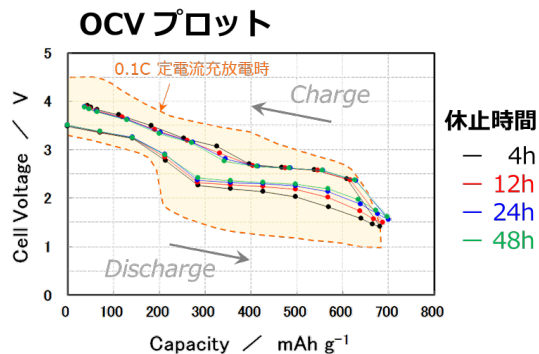
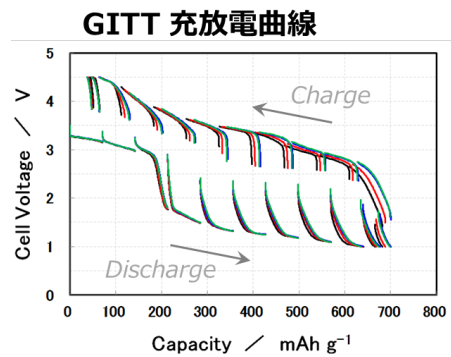
九州大学の開発した酸化物ガラスとの複合化手法を発展させ、両特性の向上を図る



# コンバージョン電池

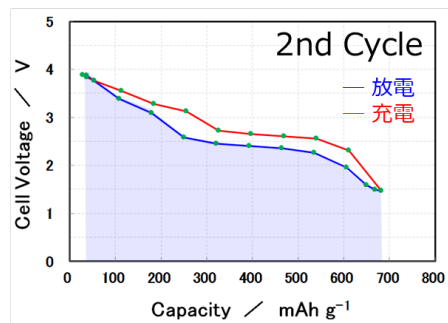
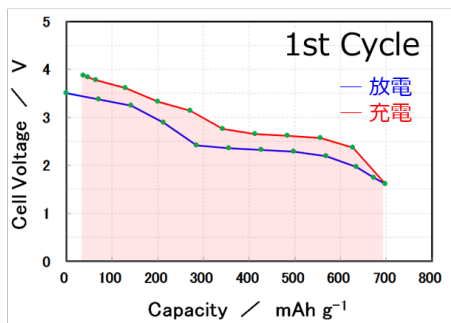
## ■エネルギー効率の改善に向けた取り組み

### 過電圧発生メカニズムの把握



### OCV プロット

GITT 充放電を 2cyc 分実施。  
ここでは電圧緩和を十分に進めるために 48h 休止とした。



【充放電エネルギー効率】

$$\frac{\text{2nd 放電エネルギー量}}{\text{1st 充電エネルギー量}} \times 100 \approx 85\%$$

【重量エネルギー密度】

約 1600 Wh kg<sup>-1</sup> FeF<sub>3</sub>

- コンバージョン領域での放電時過電圧が大。
- 休止時間を長くすると放電末期の電位の回復は大きくなるが、他の領域では変化小。
- 充電時には過電圧の推移から、複雑な変化を経ることを把握。
- 緩和後の開回路電位から、エネルギー効率は85%には向上できる可能性有。
- 緩和のプロセスで進行する現象を高度解析技術により調査中、またその結果により改善方法を検討中。

宮崎ら、電気化学会第86回大会、1N32 (2019).